

التحليل الكيميائي Chemical analysis

التحليل الكيميائي يختص بتمييز العناصر المختلفة في المادة وتقدير كموماتها وهذا المجال يمثل الاداة التي يستخدمها الكيميائي في أبحاثه العلمية كما انه يحل المشاكل الحسابية المتعلقة بعمليات التحليل المختلفة في شتى مجالات العلوم البحتة والتطبيقية.

ويتوقف نوع التحليل الكيميائي على مقدار الدقة المطلوبة فهو اما ان يكون تحليل ماكروني Macro analysis حيث يستخدم (١ر. جرام من المادة الصلبة أو اكثر او عشرات الملليترات من المادة السائلة ويستخدم لهذا الغرض ميزان تحليل دقته في حدود ٢.٠ ملليجرام أو يكون التحليل ميكروني او نصف ميكروني Micro and semimicro analysis حيث تكون العينة المستخدمة في حدود ١-٥٠ ملليجرام أو أمتار الملليتر ويستخدم في عملية الوزن ميزان كهربائي تصل دقته الى ٠.٠٠١ ر. ملليجرام وتمتاز طرق التحليل الميكروني والنصف ميكروني الى سرعة الانجاز بجانب استعمال كميات ضئيلة من المادة المراد تحليلها.

وينقسم التحليل الكيميائي الى قسمين رئيسيين هما :-

١- تحليل وصفي: Qualitative analysis

ويختص بالتعرف على نوع المركب وهل هو مركب بسيط يتكون من مادة واحدة أو مخلوط يتكون من مادتين أو أكثر. ويهتم بفصل مكونات المخلوط والتعرف عليها والكشف عن طبيعة المركب سواء كان حامضيا أو قاعديا أو متعادلا بصرف النظر عن طبيعته العنصرية أو الأيونية. كما يستخدم في الكشف والتعرف على المركبات العضوية المختلفة بواسطة تجارب التحليل الوصفي.

٢- تحليل كمي: Quantitative analysis

ويعتني بتقدير مكونات العينة ونسبتها إلى بعضها أو التركيب الجزئي لها وهذا النوع يلعب دورا خصباً في مجال العديد من العلوم البحتة والتطبيقية. ومما هو جدير بالذكر أن بعض العمليات التحليلية الكمية بسيطة والبعض الآخر معقدا وترتبط صعوبة التقدير بطبيعة وعدد المواد المراد تقديرها وفي بعض الحالات يستدعي التحليل مهارة وخبرة وفي العادة يوجد أكثر من طريقة للتقدير الخاص بأحد المكونات حيث يختار أصلا حسب ظروف التقدير.

أنواع التحليل الكمي:-

١- التحليل الكمي بالحجم : Volumetric analysis

وفيه تقدر المادة بقياس حجم محلولها الذي يكافئ حجما معينا من محلول معلوم القوة - فمثلا يمكن تقدير حمض الكبريتيك في حجم معين من محلوله بمعايرته بمحلول قياسي من الصودا الكاوية أو تقدير الكبريتات في المحلول الأرضي بمحلول قياسي من كلوريد الباريوم.

٢- التحليل الكمي بالوزن : Gravimetric analysis

وفيها تقدر المادة أو العنصر بعد فصله في صورة مركب محدد نقي وتوزن وهذا النوع من التحليل يحتاج لدقة ومهارة قلما تتوافر للطالب المبتدئ.

٣- التحليل الضوئي: Photometric analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على الاثارة الناتجة من الطاقة الضوئية ويشمل الاقسام التالية:-

أ- التحليل اللوني : Colorimetric analysis

يستخدم في مجال الضوء المرئي حيث يقاس درجة عمق اللون والتي تمثل دالة التركيز للمحلول المجهول حيث تقارن بمحلول قياسي معلوم التركيز ، والمحلول المستخدم قد يكون ملونا أو يعطى اللون بالتفاعل مع جوهر كشاف مناسب.

ب- التحليل الطيفي Spectrophotometric analysis

حيث يتشابه مع التحليل اللوني في الاساس العلمي أو الأجهزة المستخدمة إلا أنه يستخدم في نطاق الضوء الغير مرئي سواء كان في مجال الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة دون الحمراء.

٤- التحليل الغازي Gasometric analysis

يعتمد هذا التحليل على تحويل المادة أو أحد مكوناتها العنصرية الى غاز يقاس حجمه أو وزنه فمثلا عند تقدير الكربون في خام الحديد يتم تأكسده الى ثاني اكسيد الكربون الذي يقدر بالوزن من خلال امتصاصه في الجير الصودي.

٥- التحليل الكهربائي Electro gravimetric analysis

يستخدم بكثرة في تحليل السبائك الحديدية وغيرها ويعتمد على ترسيب الفلز أو أكسيده على مهبط خامل كيميائيا نظيف في خلية كهربية ويعرف ويقدر العنصر أو أكسيده بالفرق بين وزن المهبط قبل وبعد التحليل.

٦- التحليل الطبيعية الكيميائية Physiochemical analysis

وتجمع هذه التحاليل بين التفاعلات الكيميائية وقياس التغير في أحد الخواص (قد تكون طبيعية مثل الكثافة ومعامل الانكسار) أو كهربية حيث تقاس في هذه الحالة إما بطريقة فرق الجهد أثناء التفاعل أو بقياس التوصيل الكهربائي أو بقياس للجهد المستقطب أو بالطرق اللونية وهذا التحليل ينتهي في دراسة متقدمة للكيمياء التحليلية.

٧- التحليل الكروماتوجرافي Chromatographic analysis

يعتمد هذا النوع من التحليل على لاختلاف المواد عن بعضها في مخطوط في ميلها للامتصاص Adsorption أو التوزيع Partetion أو التبادل الأيوني Ion exchange خلال سطح الامصاص أو سطح الامصاص عطف بمذيب أو سطح الامصاص نشط كيميائي ويشمل هذا النوع من التحليل الأقسام التالية :

أ- التحليل بالامتصاص Adsorption chromatography

حيث يحدث امتصاص للمادة من مخلوطها على سطح الامتزاز ومن أمثلة هذه السطوح أكسيد الألومنيوم والكاولين.

ب- التبادل الأيوني Ion exchange chromatography

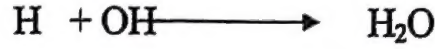
يعتمد على تبادل الأيونات بين عادة التخليخ و سطح التفاعل وهو في الغالب ملحة راتنجية .

ج- الفصل التجزيئي Partition chromatography

وذلك يعتمد على معامل التوزيع للمادة بين الطور الثابت والمذيب والطور المتحرك.

Acidimetry and Alkalimetry الحموضة والقلوية

تمثل التفاعلات التي من نوع الحموضة والقلوية اتحاد أيون الأيدروجين (H^+) مع أيون الهيدروكسيد (OH^-) لتكوين الماء وفقا للمعادلة:-



ويطلق على هذا النوع من التفاعل اسم تفاعلات التعادل Neutralization reactions ومصدر أيونات الأيدروجين (H^+) هو الحامض سواء كانت قوية أو ضعيفة في تأينها أو الأكاسيد الحامضية التي تعطي أحماضا بذوبانها في الماء أو الأملاح المشتقة من قاعدة ضعيفة جدا (الأملاح الحامضية) والتي تعطي بتحللها المائي أيونات الأيدروجين وبوجه عام يطلق على المواد التي تعتبر مصادر الأيونات الأيدروجين في المحلول اسم المواد الحامضية.

أما أيونات الأيدروكسيد (OH^-) فمصدرها القلويات سواء كانت ضعيفة أو قوية التآين أو الأكاسيد القاعدية والتي تعطي قواعد نتيجة ذوبانها في الماء أو الأملاح المشتقة من حمض ضعيف جدا (الأملاح القاعدية) والتي تعطي بتحللها المائي أيونات الأيدروكسيد ويطلق على مصادر أيونات الأيدروكسيد اسم المواد القاعدية.

وترجع قوة الأحماض والقواعد إلى النسبة بين الصورة الأيونية والصورة الجزيئية . وفي تفاعلات التعادل تحدد نقطة التعادل Equivalent point والتي يتساوى فيها مكافئات كل من H^+ ، OH^- بواسطة الدليل المناسب من دلائل الحموضة والقلوية ، وفيسما يلي بعض التعاريف الهامة للمواد الحامضية والمواد القاعدية .

١- المواد الحامضية:

تشمل كل من الأحماض والأكاسيد الحامضية والأملاح الحامضية:

أ- الحمض: Acid

الحمض هو المادة التي تعطي بذوبانها في الماء أيونات الأيدروجين (التي توجد حقيقة في صورة أيونات الهيدرونيوم Hydronium ion H_3O^+ فمثلا تعتبر كل من H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 وغيرها أحماض لأنها تعطي في الماء بروتونات هيدروجين (H^+).

كما أن الحمض هو تلك المادة المستقبلة للزوج الإلكتروني مثل تفاعل Ag^+ NH_3 . لتكوين أيون الفضة النشادرى كما في المعادلة:



حيث يعمل كاتيون الفضة كحمض .

والأحماض منها ما هو:-

*- أحماض قوية: قوى التأين (أى يوجد فى محلوله المائى فى صورة أيونية بنسبة كبيرة عن الصورة الجزيئية) مثل حمض الهيدروكلوريك HCl وحمض النتريك .. وحمض الكبريتيك H_2SO_4 .

*- أحماض ضعيفة: ضعيف التأين (أى يوجد فى محلوله المائى فى صورة جزيئية بنسبة كبيرة عن الصورة الأيونية حيث أن الصورة الجزيئية تمثل النسبة العالية فى المحلول المائى للحمض) مثل حمض الخليك CH_3COOH وحمض الاكساليك $C_2H_2O_4$ وحمض الفسفوريك H_3PO_4 وغيرها.

ب- الأكسيد الحامضى: Acidic oxid

يتكون الأكسيد الحامضى نتيجة اتحاد الأكسجين بلا فلز ، ويعتبر الأكسيد الحامضى هيدريد للحمض حيث يعطى بذوبانه فى الماء الحامضى المقابل ومن أمثلة الأكاسيد الحامضية مايلى :

ثانى أكسيد الكبريت SO_2 (يعطى فى الماء حمض الكبريت H_2SO_3)

ثالث أكسيد الكبريت SO_3 (يعطى فى الماء حمض الكبريتيك H_2SO_4)

ثانى أكسيد الكربون CO_2 (يعطى فى الماء حمض الكربونيك H_2CO_3)

وخامس أكسيد النيتروجين... N_2O_5 (يعطى فى الماء حمض النيتريك HNO_3)

وخامس أكسيد الفسفور..... P_2O_5 (يعطى فى الماء حمض فسفوريك H_3PO_5)

ت- الاملاح الحامضية : Acidic salt

الملح الحامضى هو الملح الناتج من تعادل قلوئى ضعيف مع حامض قوى مثل كلوريد الامونيوم NH_4Cl وكبريتات الامونيوم $(NH_4)_2SO_4$ وغيرها ، ويؤدى ذوبان هذا النوع من الاملاح فى الماء الى تحللها مائياً مكونة القلوئى الضعيف التأين والحامض القوى التأين أى أن المحلول الناتج يحتوى على H^+ بدرجة أعلى بكثير من أيونات OH^- ، أى أن المحلول الناتج حامض ويمكن معادلته بقلوئى قوى مثل هيدروكسيد الصوديوم.

٢- المواد القاعدية :

وتشمل كل من القواعد (القلويات) والاكاسيد والاملاح القاعدية وهى كالتالى:-.

أ- القاعدة Base

هى المادة التى تعطى أيونات الهيدروكسيد OH^- بذوبانها فى الماء وتمثل هذه الايونات المصدر الوحيد للشحنات السالبة فى المحلول.

وتعرف القاعدة بأنها المادة المانحة للإلكترون أو هى المادة المستقبلة للبروتونات. والقواعد قد تكون قوية ومن أمثلتها أيروكسيد الصوديوم NaOH وأيروكسيد البوتاسيوم KOH وأيروكسيد الليثيوم LiOH والبعض الآخر ضعيف التاين مثل أيروكسيد الامونيوم NH_4OH وأيروكسيد الرصاص $\text{Pb}(\text{OH})_2$ وأيروكسيد الالومنيوم $\text{Al}(\text{OH})_3$ وغيرها.

ب- الاكسيد القاعدى Basic oxide

يتكون الاكسيد القاعدى من ارتباط الاكسجين بفلز ، ويعطى الاكسيد القاعدى بذوبانه فى الماء قاعدة أو قلوى (أى انه يعطى فى المحلول المائى أيونات الايدروكسيد السالبة OH^-) ومن أمثلة الاكاسيد القاعدية أكسيد الصوديوم Na_2O (يعطى فى الماء NaOH) وأكسيد البوتاسيوم K_2O (يعطى فى الماء KOH) وأكسيد الكالسيوم CaO (يعطى فى الماء $\text{Ca}(\text{OH})_2$) وأكسيد الالومنيوم Al_2O_3 (يعطى فى الماء $\text{Al}(\text{OH})_3$) وغيرها.

ت- الملح القاعدى Basic salt

الملح القاعدى هو الملح الناتج من تعادل قاعدة قوية مع حمض ضعيف جدا مثل كربونات الصوديوم Na_2CO_3 وبيكربونات البوتاسيوم NaHCO_3 وخلات الصوديوم CH_3COONa

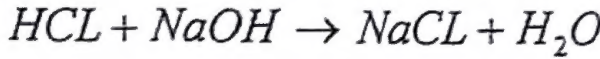
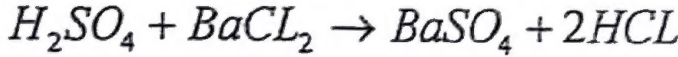
وغیرها ومثل هذه الاملاح القاعدية تعطى عند ذوبانها فى الماء كل من القلوى القوى والحمض الضعيف نتيجة لتحللها مائيا ونظرا لاختلاف درجة التاين بين الحمض والقلوى الناتجين فان المحلول الناتج يصبح قلوى (أى غنى بأيونات الايدروكسيد)

ويمكن معادلته بحمض قوى مثل حمض الهيدروكلوريك HCl .

وعلى ذلك فإن تفاعلات التعادل تعنى حدوث التفاعل بين :

- ١- حمض وقلوى بصرف النظر عن كون الحامض قوى أو ضعيف التأين وكون القلوى قوى أو ضعيف التأين ويحدد نقطة التعادل فى هذه التفاعلات حسن اختيار الدليل الذى يرتبط بطبيعة المحلول عند نقطة التعادل (هل هو متعادل أو حامض أو قلوى) ومن الوجهة العملية يمكن أن يحدث التعادل بين حمض قوى وقلوى قوى أو قلوى ضعيف ، بين حمض ضعيف أو حمض قوى مع قلوى قوى ، اما عملية التعادل بين حمض ضعيف وقلوى ضعيف غير ممكنة من الوجهة العملية.
- ٢- حمض قوى مع ملح قاعدى ، وعملية التعادل بين الأحماض الضعيفة والاملاح القاعدية غير كمية وليست لها أهمية من الوجهة العملية.
- ٣- قلوى قوى مع ملح حامضى ، وتستبعد عمليا عملية التعادل بين ملح حامضى وقلوى ضعيف.

إذا أضيفت كميات متكافئة من حامض الكبريتيك إلى كلوريد الباريوم أو أضيف حامض الأيدروكلوريك إلى الصودا الكاوية فإن التفاعل يسرى حتى النهاية .



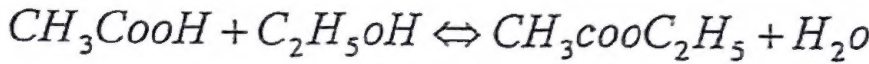
ويقال إن التفاعل يسير فى اتجاه واحد .

بالمثل فإن تسخين كلورات البوتاسيوم تتحول كلية إلى كلوريد البوتاسيوم والأكسجين



دون أن يتخلف عنها بقية .

وهناك نوع آخر من التفاعلات مثل تفاعل حمض الخليك مع الكحول الأثيرى .



حيث ينتج استر خلاص الأثير والماء حيث يتفاعلا معا وينتج حمض خليك وكحول أثيرى .

أى أنه يمكن أن يحدث تفاعلان متضادان ويعرف هذا النوع من التفاعلات بالتفاعلات العكسية أو تفاعلات ذات اتجاهين ولتوضيح مثل هذه التفاعلات (أى أن التفاعل عكسى) يوضع سهمان متضادان وتمتاز التفاعلات العكسية بأنها لا تسير فى اتجاه واحد ولا تسير إلى نهاية التفاعل طالما لم نتخلص من نواتج التفاعل حيث يسير التفاعل فقط إلى حد معين وعندها يبدو التفاعل وكأنه قد توقف وعند تفاعل غاز ثنائى أكسيد الكربون وغاز الهيدروجين يتكون أول أكسيد الكربون والماء .



أى أنه عند تفاعل جرام جزئى من ثنائى أكسيد الكربون مع جرام جزئى من الهيدروجين عند درجة حرارة ٢٠٠م° ويبدو هذا التفاعل متوقفا عندما يتكون ٦ر جرام جزئى أول أكسيد كربون و ٦ر جرام جزئى من الماء ويتبقى من المواد المتفاعلة ٤ر جرام جزئى (من ثنائى



أكسيد الكربون و الهيدروجين .
 عند بداية التفاعل (جرام جزئى)
 صفر صفر
 ٦ر ٦ر
 ٤ر ٤ر
 عندما يبدو متوقفاً

ومن هنا يتضح أن سبب توقف التفاعل هو وجود تفاعل عكسى .

وفعلا عند مزج ثنائى أكسيد الكربون مع الأيدروجين تحت الظروف السابقة ينشأ بينهما تفاعل ، ونتيجة له تتكون جزيئات من أول أكسيد الكربون والماء ، وكلما استمر سريان هذا التفاعل فإن تركيز المواد المتفاعلة يقل وتتناقص تبعاً لذلك سرعة التفاعل ،

وفي نفس الوقت تبدأ إمكانية حدوث التفاعل العكسي فتتصادم جزيئات أول أكسيد الكربون والماء وتتحول ثانية إلى جزيئات ثاني أكسيد الكربون والأيدروجين .

وفي بادئ الأمر عندما تكون جزيئات أول أكسيد الكربون والماء قليلة فإن تصادمها مع بعضها يكون نادرا . ولكن كلما ازداد تجمع جزيئات هذه المواد يزداد احتمال تصادمها . ونتيجة لذلك تزداد سرعة التفاعل العكسي لتتساوى مع سرعة التفاعل الطردى أى أنه فى كل وحدة من الزمن يكون عدد جزيئات ثاني أكسيد الكربون والأيدروجين التى تختفى مساويا لعدد جزيئات هذه المواد التى تتكون نتيجة للتفاعل العكسي وابتداء من هذه اللحظة يبقى تركيز الغازات الأربع ثابتا بالرغم من أن أكسيد الكربون والأيدروجين المتفاعلات فى بادئ الأمر لم يحدث لهما تحول كلى . ويحدث نفس الشئ إذا بدأنا بغاز أول أكسيد الكربون والماء .

وتعرف الحالة التى لا يتغير عندهما تركيز المواد المتفاعلة بحالة " الاتزان الكيميائى " .

وفي المثال السابق عند إضافة كمية أخرى من ثاني أكسيد الكربون يزداد تركيزه فتزداد تبعاً لذلك سرعة التفاعل فى اتجاه اليمين متغلبا على التفاعل العكسى ، و نتيجة لهذا فإن تركيز ثاني أكسيد الكربون والأيدروجين يبدأ فى التناقص ، أما تركيز أول أكسيد الكربون وبخار الماء فيزداد ، ويستمر هذا التغير فى التركيز حتى تصل إلى حالة اتزان أخرى تتساوى فيها سرعتان التفاعلين العكسين ولكن عند تركيزات جديدة للمواد الأربع تختلف عن التركيزات الأولى .

وتسمى عملية التغير فى التركيز التى تخل بالاتزان بعملية إزاحة أو تحريك الاتزان ويتميز الاتزان الكيميائى الحقيقى بالميزات الأساسية التالية :-

١- تتساوى سرعتا التفاعل الطردى والعكسى مع بعضهما .

٢- الاتزان الكيميائى يبدو متحركا (اتزان ديناميكى نتيجة لتساوى سرعتا التفاعلين المتضادين وليس نتيجة لتوقف التفاعل) ، وهذا يعنى أن الوسط يتأثر بأى تغير فى ظروف التفاعل ، بحيث يزاح التركيزات المتزنة لمكونات الوسط فى أى اتجاه . وفى هذه الحالة يؤثر تغير درجات الحرارة تأثيرا كبيرا ، وفى بعض الأوساط نجد لتغيير الضغط تأثيرا آخر . كما إن إدخال كميات إضافية لإحدى مكونات التفاعل من الخارج تؤدي إلى إزاحة الاتزان وعندما يزاح الاتزان الكيميائى بتأثير الظروف الجديدة يذاتزان جديد ، يختلف عن الاتزان السابق ، فى الظروف السابقة .

٣- عند الظروف المحددة هذه (عندما لا يتغير درجة الحرارة أو الضغط . الخ) يبقى تركيز المكونات فى الوسط المتجانس دون تغير مهما طال الزمن .

٤- يمكن الوصول إلى مثل هذا الوسط المتزن بطريقتين .

(١) أن نأخذ المواد المتفاعلة فقط بحيث يتكون ناتج للتفاعل منها وتبقى المواد كلها فى حالة اتزان .

(ب) أو نأخذ ناتج التفاعل نفسه بحيث تتكون منه كميات متزنة من المواد المتفاعلة . وفى كل حالة يحتوى الوسط المتزن على مكونات المعادلة بتركيزات تتفق مع هذه الظروف من درجة الحرارة ، دون تغيير ، عند حالة الاتزان .

☆☆☆☆☆

قانون فعل الكتلة Law of mass Action

وضع هذا القانون وأج وجولدبرج *Waag & Guldberg* سنة ١٨٦٧ وهو تناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب تركيز المواد المتفاعلة وذلك على درجة حرارة معينة ويعبر عن التركيز بالجزئى جرام فى اللتر ويرمز له بقوسين () .



باعتبار أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) وأنه ينتج عنهما المادتين (C) ، (D) وان هذا التفاعل عكسى - فإذا كانت سرعة تفاعل (A) مع (B) هى V_1 وسرعة تفاعل (C) مع (D) هى V_2 .

ولما كانت سرعة تفاعل (A) مع (B) تتناسب مع التركيز .

$$V_1 = K_1 \times (A) \times (B)$$

حيث V هى معامل السرعة () التركيز الجزيئى للمواد المتفاعلة .

$$V_2 = K_2 \times (C) \times (D)$$

وعندما يكون المحلول متزنا تصبح $V_1 = V_2$

$$K_1 \times (A) \times (B) = K_2 \times (C) \times (D)$$

وبوضع ثوابت السرعة فى ناحية والتركيزات فى الناحية الأخرى من المعادلة .

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{(C) \times (D)}{(A) \times (B)} = K_c$$

أى عند الاتزان يكون حاصل ضرب تركيز المواد الناتجة من التفاعل مقسوما على حاصل ضرب تركيز المواد الداخلة فى التفاعل ثابتا عند درجة حرارة معينة ويسمى ثابت الاتزان على درجة حرارة معينة .

ونجد أن النسبة بين بين ثابت سرعة التفاعل الطردى إلى ثابت سرعة التفاعل العكسى مقدار ثابت هو ثابت الاتزان ويرمز له بالرمز K_c ولكل تفاعل كيميائى ديناميكى متحرك له

حالة اتزان تتميز بمقدار ثابت عند درجة حرارة معينة .

(جميع عوامل الضغط P_1, P_2 ثابتة فيما عدا كثافة السائل d_1, d_2)
 ويسمى المقدار $\frac{\eta}{\eta_2}$ باللزوجة النسبية ، وبمعرفة لزوجة الماء يمكن معرفة لزوجة السائل ،
 أما مقلوب اللزوجة $\frac{1}{\eta}$ ويسمى بالسيولة *Fluidity* ويرمز له بالرمز η وهو مقياس
 لقابلية السائل للحركة .

وبإذابة مواد غير الكتروليتية فى الماء مثل الكحول أو السكر ، وكذلك وجود مواد
 عالقة يؤدى إلى زيادة اللزوجة بينما تؤدى إذابة مواد الكتروليتية بتركيز صغير إلى نقص
 اللزوجة.

ولقد وجد أن اللزوجة تقل بمقدار ٢% تقريبا بارتفاع درجة الحرارة درجة واحدة
 مئوية . ويعلل هذا التأثير بأن الحرارة تزيد من قابلية الجزيئات للحركة وقد يؤدى هذا إلى
 انتقال جزيئات من طبقة إلى طبقة مجاورة مما يوضح أن اللزوجة يمكن اعتبارها دليل على
 الترابط الجزيئى فى السائل .

الحاليل Solutions

المحلول *Solution* مخلوط متجانس يتكون من مكونين على الأقل مذيب (المادة
 الموجودة بوفرة) ومذاب (المادة الأقل) وبالرغم من تجانسها فهو مخلوط لان تركيبه قابل
 للتغير . فزيادة أو قلة كمية ملح الطعام . مثلا يمكن الحصول على عدد لا يحصى من
 محاليل ملح الطعام مع الماء ولكنها تامة التجانس ، ولو كانت الإذابة هنا تفاعل كيميائى لما
 أمكن الحصول على هذا العدد من محاليل ملح الطعام ، أضف إلى ذلك سهولة إجراء فصل
 مكونات المخلوط دون استعانة بوسائل كيميائية فيكفى لذلك مجرد التقطير أو التقطير الجزئى
 أو التبخير مثلا .

قد يتبادر إلى الذهن أن المحاليل تتكون من مذاب عذب مع الماء كمذيب ، حقيقة أن
 هذه حالة اغلب المحاليل بل وأهمها ولكن ماذا تسمى الروائح العظريّة (الكولونيا) .

لاشك أنها محاليل فيها كل من المذيب (كحول) والمذاب (زيت عطرى) سائل وفى
 الحقيقة يمكن تقسيم المحاليل إلى تسعة أقسام : (١) صلب فى سائل (ملح الطعام والماء)
 (٢) سائل فى سائل (الدهون أو الشموع فى البنزين) (٣) غاز فى سائل (المياه الغازية) (٤)
 صلب فى صلب (جميع السبائك) (٥) سائل فى صلب (أنواع الجلى *gels*) (٦) غاز فى صلب
 (الأيدروجين فى النيكل أو البلاتين) (٧) صلب فى غاز (الدخان) (٨) سائل فى غاز
 (الضباب) (٩) غاز فى غاز (الهواء الجوى) .

النسبة المئوية بالوزن وهى عدد الجرامات الموجودة فى ١٠٠ جرام محلول أو

$$100 = \frac{\text{وزن المادة}}{\text{الوزن الكلى للمحلول}}$$

الحاليل المختلفة ونسبة الذوبان

أولاً: محاليل الغازات فى الغازات :- تمتزج الغازات امتزاجاً تاماً ، وتعتبر خواص المخلوط مجموع خواص مكوناته الغازية (إذا لم يكن هناك تفاعل كيميائى بينهم) فنجد مثلاً أن الضغط الكلى لمخلوط من الغازات = مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة للمخلوط كما ينص قانون دالتون للضغوط الجزئية (راجع باب الحالة الغازية) .

ثانياً: محاليل الغازات فى السوائل :- يعبر عن ذوبان الغازات فى السوائل بمعامل الامتصاص *Absorption Coefficient* ويعرف بأنه حجم الغاز فى معدل الضغط ودرجة الحرارة الذى يكفى لتشبع ١ سم^٣ من سائل ما عند درجة حرارة التجربة وتحت ضغط الغاز قدره .

$$(١) \text{ جو} = \frac{V_0 \text{ (حجم الغاز فى م.ض.د.)}}{V \cdot P \text{ (الضغط) (حجم السائل)}} = \text{معامل الامتصاص}$$

العوامل التى تؤثر على ذوبان الغازات :-

أ- طبيعة الغاز :-

نجد عادة أن الغازات صعبة الإذابة مثل الأكسوجين والنيتروجين شحيحة الذوبان ، بينما نجد أن الغازات سهلة الإذابة كذلك الغازات التى تتفاعل مع الماء تذوب بسهولة .

ب- طبيعة السائل :-

نجد أن النيتروجين مثلاً يذوب فى الكحول أكثر من الماء .

ج- درجة الحرارة :-

يقل الذوبان بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل إلى درجة الغليان فلا يوجد أى اثر تقريباً لأى غازات ذائبة (خاصة تلك الغازات التى تذوب بقلّة) إلا انه لوحظ أن بعض الغازات الخاملة تزداد قابليتها للذوبان بارتفاع درجة الحرارة .

د- الضغط: قانون هنرى Henry's Law

تناسب كتلة الغاز m التى تذوب فى حجم معين من سائل تناسباً طردياً مع ضغط

الغاز P ثابت

$$m \propto p , m = kp , k = \frac{m}{p} , k = \text{ثابت}$$

ويؤدى قانون هنرى إلى أن حجم الغاز المذاب يكون ثابتاً ولا يتوقف على ضغط الغاز وذلك لأنه عند ضغط P تكون كتلة الغاز المذابة m كثافته d أى أن الحجم $V = \frac{m}{d}$ وعند ضغط $2P$ تكون كتلة الغاز المذابة $2m$ كثافته $2d$ أى أن الحجم $V = \frac{2m}{2d}$ أو بمعرفة أن

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

حيث P = الضغط ، V = الحجم ، m كتلة الغاز ، M الوزن الجزيئى الثابت الجزيئى للغاز ، T درجة الحرارة المطلقة (باب الغازات) نجد أن :-

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{PT}{P} = \frac{m}{P} \cdot \frac{RT}{M}$$

وبما أن $\frac{m}{P}$ ثابت من قانون بويل ، m ثابت ، M ثابت وعند ثبوت درجة الحرارة T فإن حجم الغازات ثابت .

ويحيد قانون هنرى مثل معظم قوانين الغازات فى درجات الحرارة المنخفضة وتحت الضغوط العالية .

هـ وجود مواد ذائبة :

نجد أن ذوبان الغازات فى المحاليل تقل من السوائل النقية ويسمى هذا التأثير *Salting out* وذلك بسبب بعض جزيئات السائل حول الأيونات *Hydration of Ions* .



ثالثاً :- محاليل السوائل فى السوائل :

يمكن تقسيم محاليل السوائل فى السوائل إلى ثلاثة أنواع وذلك حسب قابلية كل من المذيب والمذاب بالامتزاج مع بعضها .

١- محاليل تامة الامتزاج *Completely miscible*

وفى هذه الحالة يمتزج كل من المذيب والمذاب مع بعضهما البعض بجميع النسب امتزاجاً كاملاً مثل الكحول والماء أو الأسيتون والماء .

٢- محاليل محدودة الامتزاج *Partially miscible*

وفى هذه الحالة كل من السائلين فى الآخر بمقدار محدود أى أن كمية محدودة من السائل تذوب فى السائل الآخر وذلك مثل الأثير والماء أو الفينول والماء .

٣- محاليل عديمة الامتزاج *Completely immiscible*

وفىها لا تمزج السوائل مع بعضها البعض وتكون قابلية ذوبان السائل فى السائل الآخر تكون معدومة أو قليلة للغاية حيث يمكن إهمالها وذلك مثل الماء والبروموبنزين .

محاليل السوائل قامة الامتزاج COMPLETELY MISCIBLE

درجة ذوبان السوائل فى بعضها البعض تتوقف على درجة الحرارة ونوع السائل فإذا كانت الخواص الكيميائية لسائلين متقاربة من بعضها البعض تزداد قابليتها للذوبان ويمكن اعتبار كل منهما مذيب ومذاب فى نفس الوقت وكما سبق توضيحه أن جزيئات السائل تريد الانفلات من بعضها والانطلاق فى الفضاء الخارجى لتكوين أبخره وهذه إحدى خواص السوائل ولقياس قابلية انفلات الجزيئات تقاس بالضغط البخارى .

الضغط البخارى للمحاليل :

إذا وضع محلول سائلين A , B وهما تاما الامتزاج فى أناء مغلق فإن الحيز الذى أعلى المحلول يحتوى على بخار للسائلين وعند افتراض أن بخار السائلين يسلك سلوك الغاز المثالى فإن الضغط الكلى للمحلول (أ) يساوى مجموع الضغوط البخارية الجزئية

$$P = P_A + P_B \quad \text{للسائلين حيث يكون}$$

حيث P_A الضغط البخارى للسائل A

حيث P_B الضغط البخارى للسائل B

ويتوقف الضغط البخارى الكلى للمحلول على نسبة كل من السائلين فى المحلول ويمكن تقسيم هذه المحاليل طبقاً لتغير ضغطهما البخارى مع التركيز إلى نوعين هما .

أ- المحاليل المثالية *Ideal Solution*

ب- محاليل غير مثالية *Non Ideal Solution*

أ- المحاليل المثالية :

والمحلول المثالى هو محلول سائلين أو أكثر فى حالة امتزاج كامل وحيث لا تتأثر قوى التجاذب الموجودة بين جزيئات سائل بوجود جزيئات السائل الآخر من الانفلات والتحول إلى الحالة الغازية وتمتاز المحاليل المثالية بالميزات التالية :-

- ١- عند مزج سائلين فإن جزيئاتها لا تتأثر ببعضها البعض وتبقى كما هى فى حالة السائل النقى .

٢- عند مزج السائلين لا يحدث تغيير فى درجة حرارة المحلول .

٣- لا تتغير الحجوم النهائية عن مجموع الحجوم للسائلين منفردين .

٤- الخواص الطبيعية للمحلول تكون وسطا بين خواص السائلين المكونين للمحلول .

٥- تتبع هذه المحاليل قانون راؤولت .

والجدير بالإشارة بأن هذه المحاليل قليلة جدا ولكن عادة يطلق على

المحاليل التى تقترب منها بالمحاليل المثالية

يعبر عن الطاقة طبقاً لنوعها فقد تكون طاقة وضع أو طاقة ضوئية أو طاقة حركية أو طاقة كهربائية وقانون بقاء الطاقة يوضح أن الطاقة لا تختفى ولكنها تتحول إلى صورة أخرى من صور الطاقة .

والطاقة الكيميائية نوع من أنواع الطاقة توجد في العناصر أو المركبات في صورة طاقة داخلية أو ذاتية وهذه الطاقة يمكنها أن تتحول إلى طاقة حرارية والعكس صحيح .
فعند تفاعل (A) مع (B) ينتج (C) + (D) والمواد A , B , C , D لها طاقة ذاتية خاصة لكل مادة وهي تختلف عن بعضها البعض .



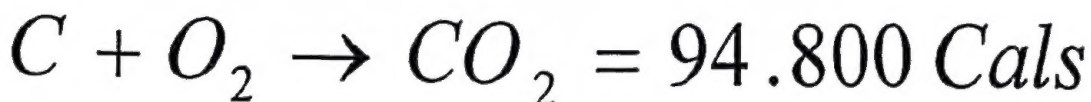
قد تكون الطاقة الناتجة من المواد الداخلة في التفاعل مساوية لكمية الطاقة المنطلقة من التفاعل وبالتالي لا يحدث أي امتصاص أو انطلاق أي طاقة .
والافتراض الثاني أن تكون الطاقة الناتجة من التفاعل أكبر من الطاقة الذاتية للمواد والافتراض الثالث أن نجد الطاقة الذاتية للمواد الناتجة من التفاعل أكبر من طاقة المواد الداخلة في التفاعل .

وعلى ذلك فإن التفاعل الكيميائي قد يصحبه انطلاق طاقة ويسمى تفاعل طارد للحرارة *Exothermic reaction* أو التفاعل يصحبه امتصاص حرارة فيسمى تفاعل ماص للحرارة *Endothermic reaction* وأنواع الحرارة متنوعة منها .



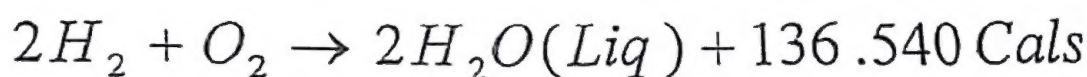
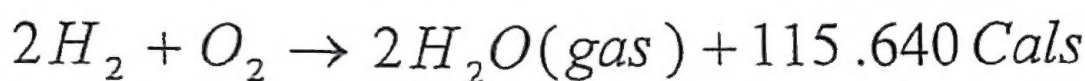
حرارة التفاعل : Heat Reaction

دلت التجارب على أن الناتج الحراري الذي يصاحب أي تغير كيميائي ثابت القيمة وذلك بالنسبة لكمية معينة من المواد المتفاعلة ، وتعرف حرارة التفاعل بأنها كمية الحرارة المنطلقة (أو الممتصة) أثناء تفاعل الأوزان الجزيئية بالجرام من المواد المتفاعلة كما توضحها المعادلة الخاصة بالتفاعل . ويعبر عنه بالسعرات الحرارية ، والسعر هو كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة والسعر الكبير ١٠٠٠ سعر صغير أي أن الكمية اللازمة لرفع درجة حرارة كيلو جرام من الماء الخ .
وكثيراً ما نذكر حرارة التفاعل في المعادلة كالتالي :-



يعنى ذلك أن ١٢ جم كربون تتحد مع ٣٢ جم أكسجين فتننتج ٤٤ جم ثانى
كربون مع انطلاق ٩٤٨٠٠ سعرا حراريا .

وتتوقف حرارة التفاعل على طبيعة المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل
فتختلف كمية الحرارة الناتجة من تفاعل ١٢ جم كربون مع الكمية المكافئة من الأكسجين
تبعاً لنوع الكربون فهى فى حالة الجرافيت ٩٤٨٠٠ سعرا وبالنسبة للفحم النقى ٩٧٦٠٠
سعرا ومعروف أن الفحم والجرافيت صورتان أصليتان للكربون . كذلك يتحد الأيدروجين
بالأكسجين لتكوين الماء وتنطلق كمية من الحرارة تختلف تبعاً لاختلاف طبيعة الماء المتكون
طبقاً للمعادلتين :



ومن ثم يجب توضيح طبيعة المواد الداخلة والناتجة عن التفاعل ضد كتابة حرارة
التفاعل ، بيد انه من الناحية العملية تحسب حرارة التفاعل على افتراض وجود جميع المواد
طبقاً لحالتها الطبيعية على درجة الحرارة العادية .



حرارة الروابط : Heat Linkages

واضح من المعادلة الخاصة بتفاعل الكربون مع الأكسجين لتكوين ثانى أكسيد
الكربون اختلاف ناتج الحرارة باختلاف صورة الكربون الأصلية فهى اقل فى حالة الجرافيت
وباستعمال الماس وهو صورة تأصلية ثالثة للكربون كانت حرارة التفاعل اقل منها فى
الجرافيت ، ولا شك أن الكربون فى صورة الماس مركب من ذرات كربون مرتبطة ببعضها
بروابط معينة معقدة ، وعندما تحترق هذه متحولة إلى ثانى أكسيد الكربون يلزم تفريقها عن
بعضها وهذه العملية يلزمها طاقة ومن ثم فان حرارة احتراق الكربون المتبلور فى صورة
الماس أو الجرافيت تكون اقل من احتراق الكربون غير المتبلور .



حرارة الاحتراق : Heat of Combustion

عند احتراق ع: سر أو مركب فان "الحرارة الناتجة عن احتراق جزئ جرام منه احتراقا تاما (يشترط وجود وفرة من الأكسجين) تسمى بحرارة الاحتراق".

التفاعلات الطاردة للحرارة والخاصة لها :

تضمنت الأمثلة السابقة مركبات صاحب تكوينها إنتاج للحرارة ، ولكن هناك مركبات يصحب امتصاص للحرارة وتسمى المركبات الأولى *Exothermic Compounds* والثانية *Endotherm* وتسمى التفاعلات طاردة للحرارة وماصة للحرارة على التوالي .
تعتبر معرفة ما إذا كان يصحب تكوين المركب إنتاج حرارة أو امتصاص حرارة من الأهمية بمكان ، لان ذلك يمكن استنتاج مدى ثبات المركب في ظروف الحرارة المختلفة فالمركب الذي يصحب تكوينه امتصاص حرارة يحتوى على طاقة اكبر مما تحتويه العناصر المكونة له ، وطبقا لقاعدة لى شاتلييه (سيأتى ذكرها فيما بعد) أن مثل هذا المركب يحتاج إلى حرارة عالية لتكوينه ومن ثم يصبح ثابتا في درجات الحرارة العالية اكثر من ثبات تلك التى يلزمها حرارة اقل - وعلى العكس من ذلك فان المركبات التى يصحب تكوينها إنتاج حرارة تكون ثابتة على درجات الحرارة المنخفضة فقط .

حرارة الذوبان :

يصحب عملية إذابة مادة ما امتصاص في الحرارة عادة ، وان كان هناك بعض الحالات التى يصاحبها انطلاق في الحرارة ، وعموما فان حرارة الذوبان تتأثر بحالة المذاب حتى إنها تصبح معقدة في حالة إذابة محاليل الالكتروليتات .
وحرارة الذوبان هي "كمية الحرارة الناتجة عن إذابة جزئ جرام من المادة المذابة في قدر من المذيب يكفى لتشعبها " .

حرارة التعادل : Heat of Neutralisation

وجد انه عند إجراء التعادل بين الأحماض والقواعد ينبعث قدر من الحرارة وانه إذا استعملت الأوزان المكافئة بالجرام وكانت المحاليل مخففة (حتى لا تؤثر حرارة التخفيف على الحرارة الناتجة) وكانت الأحماض والقواعد المستعملة قوية فان حرارة التعادل تكون ثابتة بالنسبة لها جميعا مهما اختلف نوع الحامض أو القاعدة وهى تساوى ١٣٧٠٠ سعر ،
فمثلا :-

